

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-180731  
(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
H01M 8/02  
H01M 8/12

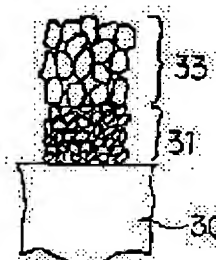
(21)Application number : 07-342257 (71)Applicant : KYOCERA CORP  
(22)Date of filing : 28.12.1995 (72)Inventor : AKIYAMA MASAhide

(54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower the polarization resistance of an interface between a solid electrolytic substance and an air electrode.

SOLUTION: In a solid electrolyte fuel cell having an air electrode layer in one side of a solid electrolyte layer 30 and a fuel electrode layer in the other side, ceramic particles of the air electrode layer are made to have smaller average crystal particle size in a region within 300 $\mu$ m from the surface of the solid electrolyte layer 30 side than that in a region deeper than 300 $\mu$ m. In the case, Rs represents the average crystal particle size of ceramic particles in a region within 300 $\mu$ m from the surface of the solid electrolyte layer 30 side and Rp represents the average crystal particle size of ceramic particles in a region deeper than 300 $\mu$ m, it is preferable for Rs and Rp to satisfy  $R_s/R_p=0.05-0.8$ .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] a solid oxide fuel cell cel to which it is an air pole layer and the solid oxide fuel cell cel in which were resembled on the other hand and a fuel electrode layer was formed, and said air pole layer is characterized by a diameter of average crystal grain of a ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers being smaller than a diameter of average crystal grain of a ceramic particle in a field deeper than a depth of 300 micrometers from the surface by the side of said solid electrolyte layer at one side of a solid electrolyte layer.

[Claim 2] A solid oxide fuel cell cel according to claim 1 with which it is satisfied of relation of  $R_s/R_p=0.05-0.8$  when a diameter of average crystal grain of a ceramic particle [ in / for a diameter of average crystal grain of a ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers /  $R_s$  and a field deeper than a depth of 300 micrometers ] is set to  $R_p$  from the surface by the side of a solid electrolyte layer.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to an air pole layer and the solid oxide fuel cell cel which it is alike on the other hand, a fuel electrode layer is formed, and fuel gas is circulated to an air pole layer and fuel electrode layer side, and is generated at one side of a solid electrolyte layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the ceramic material is conventionally used for all uses from the various functions nature, the ceramics of electrical conductivity is used in the field which cannot be used as what is replaced with the metallic material which is a right conduction material with the metal simple substance as one of them. The use as a solid oxide fuel cell cel is most expected also in it. Before, since the operating temperature is about 1000 degrees C and an elevated temperature, a solid oxide fuel cell cel has high generating efficiency, and is expected as a fuel cell of the third generation.

[0003] Generally, as a fuel cell cel, two kinds of fuel cell cels, cylindrical and a plate mold, are known. Although a plate mold fuel cell cel has the features that power density is high, per unit volume of a generation of electrical energy, on the occasion of utilization, there are problems, such as gas-seal incompleteness and the heterogeneity of the temperature distribution in a cel. Since there are the features that the mechanical strength of a cel is high and the homogeneity of the temperature in a cel can be maintained in a cylindrical fuel cell cel to it although power density is low, utilization is expected very much.

[0004] The single cel of a cylindrical fuel cell is the CaO stabilization ZrO<sub>2</sub> of about 40% of rates of an open pore, as shown in drawing 2. It considers as a hanger tube 1. It is LaMnO<sub>3</sub> as a porous air pole layer 2 by the slurry dip method on it. A system material is applied. that surface -- a vapor phase synthetic method (EVD) -- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ or ] which is the solid electrolyte layer 3 by the spraying process Stabilization ZrO<sub>2</sub> A film is covered, and the fuel electrode layer 4 of porous nickel-zirconia is further formed in this surface, and it is constituted.

[0005] Setting to the module of a fuel cell, each \*\* cel is LaCrO<sub>3</sub>. It connects through the interconnector 5 of a system. Current collection is performed to this interconnector by contacting nickel felt or nickel board. Moreover, a generation of electrical energy is performed [ the interior 6 of a hanger tube / air / (oxygen) ] at a sink and the temperature of 1000-1050 degrees C in a fuel (hydrogen) to the exterior 7. LaMnO<sub>3</sub> which is an air pole material in order to simplify a process in the production process of this cel production in recent years The attempt which uses a system material as a direct porous hanger tube is made. As a hanger-tube material having the function as an air pole, it is LaMnO<sub>3</sub> which replaced La by calcium or Sr of 10 - 20 atom %. The solid-solution material is used.

[0006] Moreover, using the same material system as cylindrical, in the porous air pole layer 9, the porous fuel electrode layer 10 is formed and the single cel of a plate mold fuel cell is constituted by the upper surface of the solid electrolyte layer 8 on the inferior surface of tongue, as shown in drawing 3. LaCrO<sub>3</sub> of the substantia compacta which added MgO called a separator 11 to connection between single cels, and CaO A solid-solution material is used. Air (oxygen) is supplied to the air pole side of a cel, it supplies a fuel (hydrogen) to a fuel electrode side, and a generation of electrical energy is performed at the temperature of 1000-1050 degrees C.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the rate of an open pore is set, and the above-mentioned air pole layers 2 and 9 enlarge particle diameter, and generally they are setting pore size to 1-5 micrometers 20 to 45% in order to enlarge permeability of oxygen content gas. In such structure, since a touch area with the excellent thing solid electrolyte layers 3 and 8 became small, the polarization resistance in a solid electrolyte / air pole interface became large, and as a result, the problem that the output of a fuel cell cel was low had the permeability of gas.

[0008] Therefore, this invention reduces the polarization resistance in an air pole layer interface, without losing the permeability of gas, and aims at offering the solid oxide fuel cell cel of the high performance by which the electrode engine performance was stabilized.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination to the above-mentioned problem, this invention persons a diameter of average crystal grain of a ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers from the surface by the side of a solid electrolyte layer of an air pole layer By making it relatively smaller than a diameter of average crystal grain of a ceramic particle in a field deeper than a depth of 300 micrometers, it found out that polarization resistance in a solid electrolyte / air pole interface could be reduced, without losing the permeability of gas in an air pole layer, and resulted in this invention.

[0010] that is, solid oxide fuel cell cels of this invention are an air pole layer and a solid oxide fuel cell cel in which were resembled on the other hand and a fuel electrode layer was formed, and are characterized by being smaller than a diameter of average crystal grain of a ceramic particle in a field where a diameter of average crystal grain of a ceramic particle [ in / in said air pole layer / a field with a depth / the surface by the side of said solid electrolyte layer to / of less than 300 micrometers ] is deeper than a depth of 300 micrometers at one side of a solid electrolyte layer. It is desirable to satisfy relation of  $R_s/R_p=0.05-0.8$  here, when a diameter of average crystal grain of a ceramic particle [ in / for a diameter of average crystal grain of a ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers /  $R_s$  and a field deeper than a depth of 300 micrometers ] is set to  $R_p$  from the surface by the side of a solid electrolyte layer.

[0011]

[Function] The rate of an open pore is set, and the conventional air pole layer enlarges particle diameter, and generally it is setting pore size to 1-5 micrometers 20 to 45% in order to enlarge permeability of oxygen content gas also with cylindrical and a plate mold fuel cell cel. In such structure, since what excellent and particle diameter are large, and there are few three-phase-circuit interfaces with a solid electrolyte / air pole / gas, polarization resistance becomes large, and as a result, the permeability of gas has the low output of a fuel cell cel.

[0012] In this invention, the diameter of average crystal grain of the ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers from the surface by the side of the solid electrolyte layer of an air pole layer By making relatively the diameter of average crystal grain of the ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers smaller than the diameter of average crystal grain of the ceramic particle in a field deeper than a depth of 300 micrometers from the surface by the side of a solid electrolyte layer The polarization resistance in a solid electrolyte / air pole interface can be reduced without losing the permeability of the gas in an air pole layer. Since such a formation method of the air pole layer of structure can be easily performed by not needing special equipment but applying a conventional slurry dip method and a conventional doctor blade method, it is very economical.

[0013] Moreover, while improving the permeability of the gas in an air pole layer further in satisfying the relation of  $R_s/R_p=0.05-0.8$  if the diameter of average crystal grain of a ceramic particle [ in / for the diameter of average crystal grain of the ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers /  $R_s$  and a field deeper than a depth of 300 micrometers ] is set to  $R_p$  from the surface by the side of a solid electrolyte layer, the polarization resistance in a solid electrolyte / air pole interface can be reduced further.

[0014]

[Embodiment of the Invention] For the solid oxide fuel cell cel of this invention, an air pole layer is a field (it is hereafter called the diameter field of a granule.) with a depth [ a contact side with a solid electrolyte layer to ] of 300 micrometers. The field where fuel gas other than this field circulates easily (it is hereafter called the diameter field of a large drop.) from -- while becoming, the diameter of average crystal grain of the ceramic particle in a field with a depth of less than 300 micrometers is characterized by being smaller than the diameter of average crystal grain of the ceramic particle in a field deeper than a depth of 300 micrometers from the surface by the side of a solid electrolyte layer.

[0015] In the air pole layer, the diameter of average crystal grain limited the field (diameter field of a granule) smaller than the diameter field of a large drop for the permeability of gas becoming small and the power density of a cel declining with a depth of less than 300 micrometers from the solid electrolyte / air pole interface, when the field where this diameter of average crystal grain is small exceeded a depth of 300 micrometers from the contact side with a solid electrolyte layer. Especially a desirable range is 5-50 micrometers.

[0016] Moreover, when the diameter of average crystal grain of the diameter field of a large drop which is a field of  $R_s$  and others about the diameter of average crystal grain of the diameter field of a granule is set to  $R_p$ , the range with which are satisfied of  $R_s/R_p=0.05-0.8$  is desirable. If this  $R_s/R_p$  becomes smaller than 0.05, the reactivity of an air pole layer and a solid electrolyte layer will become large, and if  $R_s/R_p$  exceeds 0.8, polarization resistance will become

large, and in any case, the power density of a cell declines. Especially a desirable range is  $R_s/R_p=0.3-0.6$ . As for the air pole material of this invention, what the general formula of the main crystal phase is expressed with  $z$  ( $A_m B_{1-m} O_x$  ( $Mn_{1-n} Cn$ ) ( $x$  is  $3\delta$ )) is desirable. At least one sort of elements with which A was chosen from the group of Y and rare earth elements here, At least one sort of elements with which B was chosen from the group of the alkaline earth element of calcium, Ba, and Sr, C is at least one sort of elements chosen from the group of nickel, Co, Fe, Cr, Ce, and Zr, and it is desirable that  $m$ ,  $n$ , and  $z$  in a formula satisfy  $0.10 \leq m \leq 0.90$ ,  $0 \leq n \leq 0.50$ , and  $0.80 \leq z \leq 1.10$ .

[0017] If the reason which limited  $m$ ,  $n$ , and  $z$  to the above-mentioned range as a material of an air pole layer has the substitute ratio  $m$  of calcium, Sr, and Ba which are an alkaline earth element to the rare earth elements of Y, and Yb, Sc, Er, Nd, Gd, Dy, Sm, Pr and Ce smaller than 0.10, there will be orientation for electrical conductivity to become small and the function as an electrode material will fall. Moreover, it is to promote sintering, if  $m$  is larger than 0.90, and for an electrode to carry out eburation in a long duration generation of electrical energy at 1000 degrees C, and for the electrode engine performance to fall.

[0018] Moreover, the air pole material of this invention is  $ABO_3$  as shown in said general formula. Although the mold perovskite mold crystal structure is presented and the same result is obtained for the rate  $z$  of an atomic ratio of A site of this crystal, and B site also in the indeterminate ratio system to 0.80, this is because that lattice defect structure is similar to the stoichiometric system. however -- if this  $z$  becomes smaller than 0.8 --  $Mn_2O_3$  etc. -- it is for a deposit of the 2nd component to take place, to promote sintering, and for the electrode engine performance to fall. Moreover, if the substitute ratio  $n$  of nickel, Co, Fe, Cr, Ce, and Zr to Mn exceeds 0.50, a degree of sintering will worsen, and if it is not 1650 degrees C or more in temperature, since sintering is difficult, it will become disadvantageous economically. In the above-mentioned empirical formula, the desirable ranges of  $m$ ,  $n$ , and  $z$  are  $0.40 \leq m \leq 0.60$ ,  $0 \leq n \leq 0.20$ , and  $0.95 \leq z \leq 1.00$ .

[0019] Moreover, the air pole of this invention may consider an above-mentioned perovskite mold crystal as the main crystal, and the oxide containing the oxide which consists of rare earth elements of Yb, Sc, Er, Nd, Gd, Dy, Sm, Pr, and Ce except Y and La as the 2nd crystal phase, and Zr, Ti, nickel and Cr may carry out distributed content at 1 - 5% of the weight of a rate preferably especially 0.01 to 10% of the weight. Contraction by sintering of the air pole under generation of electrical energy can be controlled by containing these oxides.

[0020] In the portion which is several 10-500nm in magnitude, and is called the neck of 3 importance to 2 particle interface, especially if the 2nd crystal phase exists in the magnitude of 0.1-5 micrometers, it is effective. Although the 2nd crystal phase may dissolve the main crystal component a little, if the crystal structure does not change, there is especially no problem. Moreover, a part of 2nd crystal phase is  $YMnO_3$  and  $YbMnO_3$  by baking conditions. Although it may deposit with a multiple oxide [ like ], if the range of the above [ a presentation and ratio of the main crystal phase and the 2nd crystal phase ] is satisfied, there will be especially no problem.

[0021] Furthermore, as for especially the air pole of this invention, it is desirable for 1000 ppm or less of total of the content of aluminum and Si to be 600 ppm or less in metal conversion as an impurity. Electrical conductivity falls and this stops achieving a function as an air pole, when total of the content of aluminum and Si exceeds 1000 ppm.

[0022] Next, the production method of the air pole layer of this invention is explained. The air pole layer of this invention consists of a diameter field 31 of a granule which has a small diameter of crystal grain with a depth of 300 micrometers or less from a contact side with the solid electrolyte layer 30, and a diameter field 33 of a large drop where it has big crystal particle diameter more relatively than this diameter field 31 of a granule, and fuel gas circulates, as shown in drawing 1.

[0023] The diameter field 31 of a granule may be constituted even if constituted from a crystal which consists of the same particle diameter, or so that crystal particle diameter may be gradually made small toward the solid electrolyte layer 30. Also in which method, it is necessary to make the diameter of average crystal grain of the diameter field 31 of a granule smaller than the diameter field 33 of a large drop of other portions.

[0024] When the diameter of average crystal grain of the ceramic particle of  $R_s$  and the diameter field 33 of a large drop is set to  $R_p$  for the diameter of average crystal grain of the ceramic particle of the diameter field 31 of a granule, it is desirable to satisfy the relation of  $R_s/R_p=0.05-0.8$ . It is desirable to satisfy the relation of  $R_s/R_p=0.3-0.6$  from the permeability of gas and a viewpoint of polarization especially.

[0025] The air pole material of this invention uses as a start raw material the oxide of the metal component expressed with said general formula, a carbonation object, a hydroxide, etc., and they carry out preferential grinding by the method of common knowledge of this, such as a ball mill and a vibration mill, and in atmospheric air or the inert atmosphere of Ar middle class, at 1000-1500 degrees C, temporary quenching of it is carried out for 1 to 5 hours, and it is obtained. In the above-mentioned manufacture method, a raw material with few aluminum and the amounts of Si as raw material powder is chosen, and also about the media in the case of mill mixing and grinding, it is desirable to use

the container and ball made from a zirconia or a magnesia so that mixing of aluminum and Si may decrease as much as possible.

[0026] Yb, Sc, Er, Nd except Y and La which form the 2nd crystal phase, About the oxide containing the oxide which consists of rare earth elements of Gd, Dy, Sm, Pr, and Ce, and Zr, Ti, nickel and Cr After compounding the oxide which may add in a start raw material in the form of an oxide, a carbonation object, a hydroxide, etc. beforehand, or consists of a perovskite crystal, you may add so that it may become the predetermined amount of deposits.

[0027] The cylindrical solid oxide fuel cell cel of this invention First, two kinds of slurries which distributed as a solvent the powder which has a different particle size for water etc. are produced. After dipping the hanger tube of non-electronic conduction nature by porosity into the slurry which has a large particle size, by dipping a hanger tube and being burned into the slurry which has a small particle size, sequential formation of the diameter field of a large drop and the diameter field of a granule is carried out on the surface of a hanger tube, and an air pole is formed on the surface of a hanger tube.

[0028] Instead of dipping into a slurry, the diameter field of a large drop and the diameter field of a granule may be formed one by one by the spraying process on the surface of a hanger tube.

[0029] Moreover, by producing two kinds of green sheets which have particle size which is different with a doctor blade method as other methods, after carrying out the laminating of the green sheet which has a large particle size to the surface of said hanger tube, by carrying out the laminating of the green sheet which has a small particle size, and calcinating it, sequential formation of the diameter field 33 of a large drop and the diameter field 31 of a granule may be carried out on the surface of a hanger tube, and an air pole 30 may be formed in it. In this case, coincidence baking may be carried out after carrying out the laminating of the green sheet which forms a solid electrolyte layer in the surface of the green sheet which forms the diameter field 31 of a granule. This method is excellent from the economical field.

[0030] Furthermore, after forming the bulk object or Plastic solid which forms the diameter field of a large drop by extrusion molding or press forming as other methods, it is obtained dipping this bulk object or Plastic solid into the slurry which has a particle size smaller than such particle size, or by carrying out the laminating of the green sheet which has a particle size smaller than such particle size to the surface of a bulk object or a Plastic solid, and calcinating it on it. Also in this case, coincidence baking may be carried out after carrying out the laminating of the green sheet which forms a solid electrolyte layer, as described above.

[0031] It sets to this invention and the diameter field 33 of a large drop is excellent in the 1-5 micrometers of the ranges of 1.5-3 micrometers especially as average pore size 20 to 45% as a rate of . open pore from a penetrable viewpoint of gas.

[0032] The manufacture method of the solid oxide fuel cell cel of this invention is explained in full detail. a cylindrical fuel cell cel as the solid oxide fuel cell cel of this invention indicated to be to drawing 2 -- 10-20 mol %CaO or 8-20 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Yb 2O<sub>3</sub> ZrO<sub>2</sub> of content from -- the air pole of this invention is formed in the surface of the hanger tube of non-electronic conduction nature by the becoming porosity. Or the air pole which has a function as a hanger tube is formed, without forming a hanger tube. This method is economical. Formation of an air pole is formed in the porous hanger-tube surface by the above-mentioned methods, such as an above-mentioned slurry DIP and a spraying process.

[0033] Then, 8-20 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb 2O<sub>3</sub> ZrO<sub>2</sub> of content Are and it is. 8-20 mol %CaO or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Yb 2O<sub>3</sub>, Nd 2O<sub>3</sub> and Gd 2O<sub>3</sub> the solid electrolyte layer of content -- a vapor phase synthetic method -- or a spraying process -- forming -- further -- the surface -- as a fuel electrode layer -- 60 - 90-% of the weight nickel \*\*\*\* ZrO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub> It produces by forming a cermet.

[0034] Moreover, as described above, an air pole layer is produced with a green sheet, or it produces by extrusion molding and the press-forming method, and the laminating of the green sheet which forms a solid electrolyte layer in this surface is carried out, and it is obtained even if it carries out coincidence baking.

[0035] On the other hand, a plate mold cel is obtained by performing after-backing attachment which produced the fuel electrode for the air pole by screen-stencil etc. in the field of another side to one field on the surface of a solid electrolyte produced by the extrusion-molding method, the doctor blade method, and the press-forming method using the same material as a cylindrical cel.

[0036]

[Example]

La<sub>0.9</sub> calcium<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> whose diameter of average crystal grain of 99.9% or more of example 1 purity is 0.1-10 micrometers, La<sub>0.6</sub> Y<sub>0.1</sub> calcium<sub>0.3</sub> MnO<sub>3</sub>, Nd<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub>, Y<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub>, and Y<sub>0.9</sub> calcium<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> Each powder, 10 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> The ZrO<sub>2</sub> powder (YSZ) to contain and ZrO<sub>2</sub> which contains nickel 80% of the weight

Powder (10 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content) was prepared, respectively, water was added to these, and each slurry was produced.

[0037] First, the slurry using YSZ powder was fabricated, it calcinated at 1500 degrees C for 3 hours, and the solid electrolyte layer with a diameter [ of 30mm ] and a thickness of 0.3mm was produced. La<sub>0.9</sub> calcium<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> whose diameter of average crystal grain is 0.1-10 micrometers at one side of this solid electrolyte layer, La<sub>0.6</sub> Y<sub>0.1</sub> calcium<sub>0.3</sub> MnO<sub>3</sub> and Nd<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub>, Y<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> and Y<sub>0.9</sub> calcium<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> The slurry using powder It applies so that the diameter field of a granule may become the diameter of average crystal grain and thickness which are shown in the table 1 after heat treatment. after [ moreover, ] heat-treating the slurry using the ZrO<sub>2</sub> powder (10 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content) which contains nickel 80% of the weight to other fields -- 50 micrometers -- thickness -- it applied like, and among atmospheric air, it heat-treated for 1 hour, and could be burned at 1100 degrees C, and the diameter field of a granule and the fuel electrode were formed, respectively.

[0038] La<sub>0.9</sub> calcium<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> whose diameter of average crystal grain is furthermore 10 micrometers in the surface of the diameter field of a granule of an air pole, La<sub>0.6</sub> Y<sub>0.1</sub> calcium<sub>0.3</sub> MnO<sub>3</sub>, Nd<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub>, and Y<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> It applies so that it may become the thickness which shows the slurry using powder in a table 1. It could be similarly burned at 1100 degrees C for 1 hour, the diameter field of a large drop where crystal particle diameter is big was formed, and the solid oxide fuel cell cel of a plate mold was produced.

[0039] Then, oxygen was passed to the air pole side, hydrogen was passed to the fuel electrode side, and it generated electricity at 1000 degrees C, and asked for that power density. Moreover, the diameter of average crystal grain and thickness were measured using the scanning electron microscope. A result is shown in a table 1.

[0040]

[A table 1]

試料 No.	小 粒 徑 部			大 粒 徑 部			Rs/Rp	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )
	材料	平均結 晶粒徑 Rs (μm)	厚み (μm)	材料	平均結 晶粒徑 Rp (μm)	厚み (μm)		
* 1	A	10.0	51	A	10	303	1.00	0.20
2	A	2.3	4.3	A	10	312	0.23	0.25
3	A	2.3	15	A	10	310	0.23	0.30
4	A	2.3	27	A	10	301	0.23	0.31
5	A	2.3	43	A	10	322	0.23	0.34
6	A	2.3	135	A	10	298	0.23	0.29
7	A	2.3	203	A	10	297	0.23	0.29
8	A	2.3	300	A	10	300	0.23	0.25
* 9	A	2.3	421	A	10	302	0.23	0.17
10	A	0.1	53	A	10	301	0.01	0.22
11	A	0.5	51	A	10	305	0.05	0.25
12	A	1.3	52	A	10	302	0.13	0.32
13	A	3.5	50	A	10	311	0.35	0.33
14	A	5.6	54	A	10	302	0.56	0.34
15	A	8.0	52	A	10	288	0.80	0.27
* 16	B	10.0	49	A	10	297	1.00	0.19
17	B	1.8	35	B	10	300	0.18	0.30
18	B	5.3	34	B	10	205	0.53	0.31
19	B	7.5	51	B	10	201	0.75	0.27
20	C	0.3	43	C	10	200	0.03	0.22
21	C	3.5	42	C	10	199	0.35	0.34
22	C	5.3	103	C	10	188	0.53	0.32
* 23	C	5.3	355	C	10	250	0.53	0.18
24	D	5.5	49	B	10	251	0.55	0.32
25	E	5.5	149	E	10	255	0.55	0.33
26	A	2.3	54	B	10	310	0.23	0.31

\*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

A ; La<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>      D ; Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>  
 B ; La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>      E ; Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>  
 C ; Y<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>

[0041] sample No. to which the field (thickness of the diameter field of a granule) where crystal particle diameter is smaller than this table 1 exceeds 300 micrometers -- power density is low at 9 and 23. Moreover, power density of 16



was low similarly in sample No.1 whose ratio Rs/Rp of particle diameter is 1. On the other hand, it turns out that all this invention articles show high power density.

[0042] La<sub>0.9</sub> calcium<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> whose example 2 above-mentioned mean particle diameter is 10 micrometers, La<sub>0.6</sub> Y<sub>0.1</sub> calcium<sub>0.3</sub> MnO<sub>3</sub>, and Nd<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> The slurry was produced having used water as the solvent for powder, and the cylindrical Plastic solid which serves as a diameter field of a large drop so that the thickness after sintering may serve as a bore of 13mm, an outer diameter of 16mm (thick about 3mm), and a length of 200mm by the extrusion-molding method was produced.

[0043] Moreover, La<sub>0.9</sub> calcium<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub>, La<sub>0.6</sub> Y<sub>0.1</sub> calcium<sub>0.3</sub> MnO<sub>3</sub>, and Nd<sub>0.9</sub> Sr<sub>0.1</sub> MnO<sub>3</sub> Water was used as the solvent for powder, the slurry was produced, the green sheet for the diameter fields of a granule used as thickness as the thickness after sintering shows in a table 2 with a doctor blade method was produced, and the laminating of this was twisted and carried out to said cylindrical Plastic solid.

[0044] ZrO<sub>2</sub> which similarly contains nickel 80% of the weight with YSZ powder By the slurry using powder (10 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content), the glee sheet with a thickness of 100 micrometers was produced with the doctor blade method, respectively, it twisted on the green sheet for said diameter fields of a granule, the laminating was carried out, the cylindrical layered product was produced, this was calcinated at 1500 degrees C among atmospheric air for 2 hours, and the cylindrical fuel cell cel was produced. Then, oxygen was passed to the air pole side, hydrogen was passed to the fuel electrode side, and it generated electricity at 1000 degrees C, and asked for that power density. The result is shown in a table 2.

[0045]

[A table 2]

試料 No.	小 粒 径 部			大 粒 径 部			Rs/Rp	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )
	材料	平均結 晶粒径 Rs (μm)	厚み (μm)	材料	平均結 晶粒径 Rp (μm)	厚み (μm)		
27	A	2.7	100	A	10	301	0.27	0.29
28	A	3.4	103	A	10	301	0.34	0.28
29	A	3.4	54	A	10	304	0.34	0.34
30	A	3.4	111	A	10	300	0.34	0.30
* 31	A	3.4	352	A	10	305	0.34	0.17
32	A	0.2	55	A	10	301	0.02	0.23
* 33	A	10.0	103	A	10	301	1.00	0.20
34	B	1.9	105	B	10	304	0.19	0.29
35	B	5.3	55	B	10	301	0.53	0.30
36	B	3.6	104	B	10	299	0.36	0.28
37	B	5.5	103	B	10	298	0.55	0.27
38	E	5.5	109	E	10	305	0.55	0.27
39	A	3.4	103	B	10	301	0.34	0.27

\* 印は、本発明の範囲外の試料を示す。

A ; La<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>

E ; Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>

B ; La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>

[0046] Sample No.31 to which the field where crystal particle diameter is small exceeds 300 micrometers have power density lower than this table 2. Moreover, sample No.33 whose ratio Rs/Rp of particle diameter is 1 had low power density. All the samples of this invention showed the outstanding power density to it.

[0047]

[Effect of the Invention] In the solid oxide fuel cell cel of this invention, without losing the permeability of the gas in an air pole layer by making relatively the diameter of average crystal grain of the diameter field of a granule 300 micrometers or less smaller than other portions (diameter field of a large drop) from a contact side with a solid electrolyte layer, an air pole layer can reduce the polarization resistance in a solid electrolyte / air pole interface, and can improve power density.

[0048] Moreover, since such a formation method of an air pole can be easily performed by not needing special equipment but applying the conventional slurry dip method and the doctor-blades method, it is very economical.

[0049] And while improving the permeability of the gas in an air pole layer further in satisfying the relation of

$R_s/R_p=0.05-0.8$  if the diameter of average crystal grain of the ceramic particle of  $R_s$  and the diameter field of a large drop is set to  $R_p$  for the diameter of average crystal grain of the ceramic particle of the diameter field of a granule, the polarization resistance in a solid electrolyte / air pole interface can be reduced further.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-180731

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	4/86	U
	8/02			8/02	E
	8/12			8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-342257

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 秋山 雅英

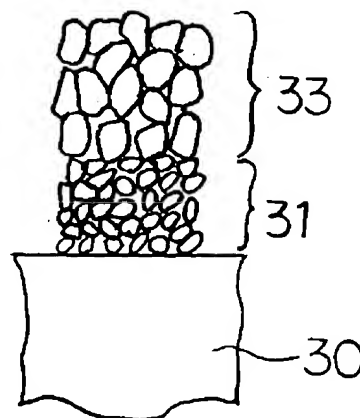
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セル

(57) 【要約】

【課題】固体電解質／空気極界面における分極抵抗が大きくなり、その結果燃料電池セルの出力が低いという問題があった。

【解決手段】固体電解質層の片面に空気極層、他面に燃料極層が形成された固体電解質型燃料電池セルであって、前記空気極層は、前記固体電解質層側の表面から深さ300μm以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径が、深さ300μmより深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径よりも小さいことを特徴とするもので、固体電解質層側の表面から深さ300μm以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_s$ 、深さ300μmより深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_p$ としたとき、 $R_s/R_p=0.05\sim0.8$ の関係を満足することが望ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】固体電解質層の片面に空気極層、他面に燃料極層が形成された固体電解質型燃料電池セルであって、前記空気極層は、前記固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu$ m以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径が、深さ300 $\mu$ mより深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径よりも小さいことを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項2】固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu$ m以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_s$ 、深さ300 $\mu$ mより深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_p$ としたとき、 $R_s/R_p=0.05\sim0.8$ の関係を満足する請求項1記載の固体電解質型燃料電池セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質層の片面に空気極層、他面に燃料極層が形成され、空気極層側および燃料極層側に燃料ガスを流通させ発電する固体電解質型燃料電池セルに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、セラミックス材料は、その多機能性からあらゆる用途に用いられているが、その1つとして電気伝導性のセラミックスは、良伝導材料である金属材料に代わるものとして、金属単体では使用できない分野において使用されている。その中でも最も期待されているのは、固体電解質型燃料電池セルとしての用途である。従来より、固体電解質型燃料電池セルは、その作動温度が約1000℃と高温であるため、発電効率が高く、第3世代の燃料電池として期待されている。

【0003】一般に、燃料電池セルとしては円筒型と平板型の2種類の燃料電池セルが知られている。平板型燃料電池セルは発電の単位体積当り出力密度が高いという特長を有するが、実用化に際してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特長があるため、実用化が大いに期待されている。

【0004】円筒型燃料電池の単セルは、図2に示したように開気孔率40%程度のCaO安定化ZrO<sub>2</sub>を支持管1とし、その上にスラリーディップ法により多孔性の空気極層2としてLaMnO<sub>3</sub>系材料を塗布し、その表面に気相合成法(EVD)や、あるいは溶射法により固体電解質層3であるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>膜を被覆し、さらにこの表面に多孔性のNi-ジルコニアの燃料極層4を設けて構成されている。

【0005】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルは、LaCrO<sub>3</sub>系のインターコネクタ5を介して接続される。集電はこのインターコネクタにNiフェルト

あるいはNi板を接触させて行われる。また、発電は支持管内部6に空気(酸素)を、外部7に燃料(水素)を流し、1000~1050℃の温度で行われる。近年、このセル作製の工程においてプロセスを単純化するため、空気極材料であるLaMnO<sub>3</sub>系材料を直接多孔性の支持管として使用する試みがなされている。空気極としての機能を合せ持つ支持管材料としては、Laを10~20原子%のCaあるいはSrで置換したLaMnO<sub>3</sub>固溶体材料が用いられている。

【0006】また、平板型燃料電池の単セルは、円筒型と同じ材料系を用いて、図3に示したように固体電解質層8の上面に多孔性の空気極層9を、下面に多孔性の燃料極層10を設けて構成されている。単セル間の接続には、セパレータ11と呼ばれるMgOやCaOを添加した緻密質のLaCrO<sub>3</sub>固溶体材料が用いられる。発電はセルの空気極側に空気(酸素)、燃料極側に燃料(水素)を供給して1000~1050℃の温度で行われる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の空気極層2、9は酸素含有ガスの透過性を大きくするため、粒子径を大きくし、一般的には開気孔率を20~45%、細孔径を1~5 $\mu$ mとしている。このような構造においては、ガスの透過性は優れるもの固体電解質層3、8との接触面積が小さくなるため固体電解質/空気極界面における分極抵抗が大きくなり、その結果燃料電池セルの出力が低いという問題があった。

【0008】従って、本発明はガスの透過性を失うことなく空気極層界面における分極抵抗を低減し、電極性能の安定した高性能の固体電解質型燃料電池セルを提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは上記の問題に対して検討を重ねた結果、空気極層の固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu$ m以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を、深さ300 $\mu$ mより深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径よりも相対的に小さくすることにより、空気極層中のガスの透過性を失うことなく固体電解質/空気極界面における分極抵抗を低減できることを見出し、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、固体電解質層の片面に空気極層、他面に燃料極層が形成された固体電解質型燃料電池セルであって、前記空気極層は、前記固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu$ m以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径が、深さ300 $\mu$ mより深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径よりも小さいことを特徴とする。ここで、固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu$ m以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_s$ 、深さ300 $\mu$ mより深い領域におけるセラミック粒子の平均

3

結晶粒径を $R_p$ としたとき、 $R_s/R_p=0.05\sim 0.8$ の関係を満足することが望ましい。

#### 【0011】

【作用】従来の空気極層は、円筒型および平板型燃料電池セルとも酸素含有ガスの透過性を大きくするため、粒子径を大きくし、一般的には開気孔率を20~45%、細孔径を1~5 $\mu m$ としている。この様な構造においては、ガスの透過性は優れるもの、粒子径が大きいため固体電解質/空気極/ガスとの3相界面が少ないため分極抵抗が大きくなり、その結果燃料電池セルの出力が低い。

【0012】本発明では、空気極層の固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu m$ 以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を、固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu m$ 以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を、深さ300 $\mu m$ より深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径よりも相対的に小さくすることにより、空気極層中のガスの透過性を失うことなく、固体電解質/空気極界面における分極抵抗を低減できる。このような構造の空気極層の形成方法は、特殊な装置を必要とせず、従来のスラリーディップ法やドクタープレート法を応用することにより容易に行うことができるため極めて経済的である。

【0013】また、固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu m$ 以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_s$ 、深さ300 $\mu m$ より深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_p$ とすると、 $R_s/R_p=0.05\sim 0.8$ の関係を満足する場合には、空気極層中のガスの透過性をさらに向上するとともに、固体電解質/空気極界面における分極抵抗をさらに低減できる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、空気極層が、固体電解質層との当接面から深さ300 $\mu m$ の領域（以下、小粒径領域という。）と、この領域以外の燃料ガスが容易に流通する領域（以下、大粒径領域という。）とからなるとともに、固体電解質層側の表面から深さ300 $\mu m$ 以内の領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径が、深さ300 $\mu m$ より深い領域におけるセラミック粒子の平均結晶粒径よりも小さいことを特徴とする。

【0015】空気極層において平均結晶粒径が大粒径領域より小さい領域（小粒径領域）を固体電解質/空気極界面より深さ300 $\mu m$ 以内と限定したのは、この平均結晶粒径が小さい領域が固体電解質層との当接面より深さ300 $\mu m$ を越えると、ガスの透過性が小さくなりセルの出力密度が低下するためである。特に好ましい範囲は5~50 $\mu m$ である。

【0016】また、小粒径領域の平均結晶粒径を $R_s$ 、その他の領域である大粒径領域の平均結晶粒径を $R_p$ とすると、 $R_s/R_p=0.05\sim 0.8$ を満足する範囲

4

が好ましい。この $R_s/R_p$ が0.05より小さくなると、空気極層と固体電解質層との反応性が大きくなり、また $R_s/R_p$ が0.8を越えると分極抵抗が大きくなり、いずれの場合もセルの出力密度が低下する。特に好ましい範囲は $R_s/R_p=0.3\sim 0.6$ である。本発明の空気極材料は、その主結晶相の一般式が、 $(A_{1-n}B_{1-n})_z(Mn_{1-n}C_n)O_x$ （ $x$ は $3\pm\delta$ ）で表されるものが望ましい。ここで、AはYおよび希土類元素の群から選ばれた少なくとも1種の元素、BはCa、BaおよびSrのアルカリ土類元素の群から選ばれた少なくとも1種の元素、CはNi、Co、Fe、Cr、CeおよびZrの群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、式中の $m$ 、 $n$ および $z$ が、 $0.10\leq m\leq 0.9$ 、 $0\leq n\leq 0.50$ 、 $0.80\leq z\leq 1.10$ を満足することが好ましい。

【0017】空気極層の材料として $m$ 、 $n$ 、 $z$ を上記の範囲に限定した理由は、YおよびYb、Sc、Er、Nd、Gd、Dy、Sm、Pr、Ceの希土類元素に対するアルカリ土類元素であるCa、Sr、Baの置換比率 $m$ が0.10より小さいと電気伝導度が小さくなる傾向があり、電極材料としての機能が低下する。また、 $m$ が0.90より大きいと焼結が促進され、1000℃での長時間発電において電極が緻密化し電極性能が低下するためである。

【0018】また、本発明の空気極材料は、前記一般式で示されるように $ABO_3$ 型ペロブスカイト型結晶構造を呈するもので、この結晶のAサイトとBサイトの原子比率 $z$ が0.80までの不定比系においても同様な結果が得られるが、これはその格子欠陥構造が定比系に類似しているためである。しかし、この $z$ が0.8より小さくなると $Mn_2O_3$ 等の第2成分の析出が起り焼結が促進され、電極性能が低下するためである。また、Mnに対するNi、Co、Fe、Cr、Ce、Zrの置換比率 $n$ が0.50を越えると焼結性が悪くなり、1650℃以上の温度でないと焼結が困難なため、経済的に不利となる。上記組成式において $m$ 、 $n$ および $z$ の好ましい範囲は、 $0.40\leq m\leq 0.60$ 、 $0\leq n\leq 0.20$ 、 $0.95\leq z\leq 1.00$ である。

【0019】また、本発明の空気極は上述のペロブスカイト型結晶を主結晶とし、第2結晶相としてYおよびLaを除くYb、Sc、Er、Nd、Gd、Dy、Sm、Pr、Ceの希土類元素からなる酸化物およびZr、Ti、Ni、Crを含有する酸化物が0.01~10重量%、特に好ましくは1~5重量%の割合で分散含有してもよい。これらの酸化物を含有することにより発電中における空気極の焼結による収縮を抑制することができる。

【0020】第2結晶相は2粒子界面に数10~500nmの大きさで、また3重点のネックと呼ばれる部分においては、0.1~5 $\mu m$ の大きさで存在すると特に

効果的である。第2結晶相は主結晶成分を若干固溶することがあるが、結晶構造が変化しなければ特に問題はない。また、焼成条件により第2結晶相の一部が $Y Mn O_3$ 、 $Y b Mn O_3$ のような複合酸化物で析出する場合もあるが、主結晶相および第2結晶相の組成および比率が上記の範囲を満足すれば特に問題はない。

【0021】さらに、本発明の空気極は不純物としてAl、Siの含有量の総和が金属換算で1000ppm以下、特に600ppm以下であることが望ましい。これはAlとSiの含有量の総和が1000ppmを越えると、電気伝導度が低下し空気極としての機能を果たさなくなる。

【0022】次に本発明の空気極層の作製方法について説明する。本発明の空気極層は図1に示したように、固体電解質層30との当接面から深さ300 $\mu m$ 以下の小さな結晶粒径を有する小粒径領域31と、この小粒径領域31よりも相対的に大きな結晶粒子径を有し、燃料ガスが流通する大粒径領域33とから構成されている。

【0023】小粒径領域31は同一粒子径からなる結晶で構成しても、あるいは固体電解質層30に向かって徐々に結晶粒子径を小さくするように構成しても良い。いずれの方法においても、小粒径領域31の平均結晶粒径を、その他の部分の大粒径領域33よりも小さくする必要がある。

【0024】小粒径領域31のセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_s$ 、大粒径領域33のセラミック粒子の平均結晶粒径を $R_p$ とすると、 $R_s/R_p=0.05\sim0.8$ の関係を満足することが望ましい。特に、ガスの透過性と分極の観点から $R_s/R_p=0.3\sim0.6$ の関係を満足することが望ましい。

【0025】本発明の空気極材料は、前記一般式で表される金属成分の酸化物、炭酸化物、水酸化物等を出発原料とし、これをボールミル、振動ミル等の周知の方法により混合粉砕し、大気中またはAr中等の不活性雰囲気中で1000~1500℃で1~5時間仮焼して得られる。上記製造方法においては、原料粉末としてAlおよびSi量が少ない原料を選択する他、AlおよびSiの混入が極力少なくなるようにミル混合、粉砕の際のメディアについてはジルコニアやマグネシア製の容器やボールを用いることが望ましい。

【0026】第2結晶相を形成するYおよびLaを除くYb、Sc、Er、Nd、Gd、Dy、Sm、Pr、Ceの希土類元素からなる酸化物およびZr、Ti、Ni、Crを含有する酸化物については、予め酸化物、炭酸化物、水酸化物等の形で出発原料中に添加してもよいし、あるいはペロブスカイト結晶からなる酸化物を合成した後、所定の析出量となるように添加してもよい。

【0027】本発明の円筒型の固体電解質型燃料電池セルは、先ず、異なる粒径を有する粉末を水などを溶媒として分散させた2種類のスラリーを作製し、多孔質で非

電子伝導性の支持管を大きい粒径を有するスラリー中にディップした後、小さい粒径を有するスラリー中に支持管をディップし、焼き付けることにより、支持管の表面に大粒径領域、小粒径領域を順次形成し、支持管の表面に空気極を形成する。

【0028】スラリー中にディップする代わりに、支持管の表面に溶射法により順次大粒径領域、小粒径領域を形成しても良い。

【0029】また、他の方法として、ドクターブレード法で異なる粒径を有する2種類のグリーンシートを作製して、前記支持管の表面に、大きい粒径を有するグリーンシートを積層した後、小さい粒径を有するグリーンシートを積層し、焼成することにより、支持管の表面に大粒径領域33、小粒径領域31を順次形成し、空気極30を形成しても良い。この場合には、小粒径領域31を形成するグリーンシートの表面に固体電解質層を形成するグリーンシートを積層した後、同時焼成しても良い。経済的な面からこの方法が優れている。

【0030】さらに、他の方法として、大粒径領域を形成するバルク体あるいは成形体を押出成形やプレス成形により形成した後、このバルク体あるいは成形体を、これらの粒径よりも小さい粒径を有するスラリー中にディップすることにより、あるいは、バルク体あるいは成形体の表面にこれらの粒径よりも小さい粒径を有するグリーンシートを積層し、焼成することにより得られる。この場合にも、上記したように、固体電解質層を形成するグリーンシートを積層した後、同時焼成しても良い。

【0031】本発明においては、大粒径領域33は、ガスの透過性の観点から、開気孔率としては20~45%、平均細孔径としては、1~5 $\mu m$ 、特に1.5~3 $\mu m$ の範囲が優れる。

【0032】本発明の固体電解質型燃料電池セルの製造方法について詳述する。本発明の固体電解質型燃料電池セルは、図2に示されるような円筒型燃料電池セルでは、例えば10~20モル%CaOあるいは8~20モル% $Y_2 O_3$ 、 $Y b_2 O_3$ 含有の $Z r O_2$ からなる多孔質で非電子伝導性の支持管の表面に、本発明の空気極を形成する。あるいは支持管を形成することなく、支持管としての機能を有する空気極を形成する。この方法は経済的である。空気極の形成は、多孔質の支持管表面に上述のスラリーディップ、溶射法等、上記した方法で形成される。

【0033】その後、8~20モル% $Y_2 O_3$ 、 $Y b_2 O_3$ 含有の $Z r O_2$ あるいは8~20モル%CaOまたは $Y_2 O_3$ 、 $Y b_2 O_3$ 、 $N d_2 O_3$ 、 $G d_2 O_3$ 含有の固体電解質層を気相合成法やあるいは溶射法により形成し、さらにその表面に燃料極層として60~90重量%Ni含む $Z r O_2$ 、 $C e O_2$ サーメットを形成することにより作製する。

【0034】また、上記したように、空気極層をグリー

7

ンシートにより作製したり、あるいは押出成形、プレス成形法により作製し、この表面に固体電解質層を形成するグリーンシートを積層し、同時焼成しても得られる。

【0035】一方、平板型セルは円筒型セルと同じ材料を用いて、押し出し成形法、ドクターブレード法、プレス成形法により作製した固体電解質表面の一方の面に空気極を、他方の面に燃料極をスクリーン印刷等で作製した後焼き付けを行なうことにより得られる。

【0036】

【実施例】

実施例1

純度99.9%以上の平均結晶粒径が0.1~10 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>、Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、Y<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>の各粉末と、10モル%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するZrO<sub>2</sub>(YSZ)粉末と、80重量%Niを含むZrO<sub>2</sub>(10モル%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有)粉末をそれぞれ準備し、これらに水を添加してそれぞれのスラリーを作製した。

【0037】まず、YSZ粉末を用いたスラリーを成形し、1500℃で3時間焼成して直径30mm、厚み0.3mmの固体電解質層を作製した。この固体電解質層の片面に平均結晶粒径が0.1~10 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>

8

Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>、Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、Y<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>粉末を用いたスラリーを、小粒径領域が熱処理後表1に示す平均結晶粒径および厚みになるように塗布し、また他の面に80重量%Niを含むZrO<sub>2</sub>(10モル%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有)粉末を用いたスラリーを熱処理後50 $\mu$ mの厚みになるように塗布して、大気中1100℃で1時間熱処理して焼き付け、小粒径領域と燃料極をそれぞれ形成した。

10 【0038】さらに空気極の小粒径領域の表面には、平均結晶粒径が10 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>、Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、Y<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>粉末を用いたスラリーを、表1に示す厚みになるように塗布して、同様に1100℃で1時間焼き付けて結晶粒子径の大きな大粒径領域を形成し、平板型の固体電解質型燃料電池セルを作製した。

【0039】この後、空気極側に酸素を、燃料極側に水を流して1000℃で発電を行いその出力密度を求めた。また、平均結晶粒径および厚みは走査型電子顕微鏡を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

試料 No.	小 粒 径 部			大 粒 径 部			Rs/Rp	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )
	材料	平均結 晶粒径 Rs ( $\mu$ m)	厚み ( $\mu$ m)	材料	平均結 晶粒径 Rp ( $\mu$ m)	厚み ( $\mu$ m)		
* 1	A	10.0	51	A	10	303	1.00	0.20
2	A	2.3	4.3	A	10	312	0.23	0.25
3	A	2.3	15	A	10	310	0.23	0.30
4	A	2.3	27	A	10	301	0.23	0.31
5	A	2.3	43	A	10	322	0.23	0.34
6	A	2.3	135	A	10	298	0.23	0.29
7	A	2.3	203	A	10	297	0.23	0.29
8	A	2.3	300	A	10	300	0.23	0.25
* 9	A	2.3	421	A	10	302	0.23	0.17
10	A	0.1	53	A	10	301	0.01	0.22
11	A	0.5	51	A	10	305	0.05	0.25
12	A	1.3	52	A	10	302	0.13	0.32
13	A	3.5	50	A	10	311	0.35	0.33
14	A	5.6	54	A	10	302	0.56	0.34
15	A	8.0	52	A	10	288	0.80	0.27
* 16	B	10.0	49	A	10	287	1.00	0.19
17	B	1.8	35	B	10	300	0.18	0.30
18	B	5.3	34	B	10	205	0.53	0.31
19	B	7.5	51	B	10	201	0.75	0.27
20	C	0.3	43	C	10	200	0.03	0.22
21	C	3.5	42	C	10	188	0.35	0.34
22	C	5.3	103	C	10	188	0.53	0.32
* 23	C	5.3	355	C	10	250	0.53	0.18
24	D	5.5	49	B	10	251	0.55	0.32
25	E	5.5	149	E	10	255	0.55	0.33
26	A	2.3	54	B	10	310	0.23	0.31

\*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

A : La<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>      D : Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>  
 B : La<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>      E : Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>  
 C : Y<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>

【0041】この表1より、結晶粒子径の小さな領域（小粒径領域の厚み）が300 $\mu$ mを越える試料No. 9および23では出力密度が低い。また、粒子径の比率Rs/Rpが1である試料No. 1と16も同様に出力密度が低かった。一方、本発明品は全て高い出力密度を示すことが判る。

#### 【0042】実施例2

上述の平均粒径が10 $\mu$ mのLa<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>、Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>粉末を水を溶媒としてスラリーを作製し、押し出し成形法で焼結後の厚みが内径13mm、外径16mm（肉厚約3mm）、長さ200mmとなるように大粒径領域となる円筒状成形体を作製した。

【0043】また、La<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>、La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>、Nd<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>\*

\*3 粉末を水を溶媒としてスラリーを作製し、ドクターブレード法により焼結後の厚みが表2に示すような厚みとなる小粒径領域用のグリーンシートを作製し、これを前記円筒状成形体に巻付け、積層した。

【0044】同様に、YSZ粉末と、80重量%Niを含むZrO<sub>2</sub>（10モル%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有）粉末を用いたスラリーにより、ドクターブレード法で厚さ100 $\mu$ mのグリーンシートをそれぞれ作製し、前記小粒径領域用のグリーンシート上に巻付けて積層し、円筒状積層体を作製し、これを大気中1500℃で2時間焼成して円筒型燃料電池セルを作製した。この後、空気極側に酸素を、燃料極側に水素を流して1000℃で発電を行いその出力密度を求めた。その結果を表2に示す。

【0045】

【表2】



1 1				1 2			
試料 No.	小 粒 径 部		厚み ( $\mu\text{m}$ )	大 粒 径 部		厚み ( $\mu\text{m}$ )	Rs/Rp
	材料	平均結 晶粒径 Rs ( $\mu\text{m}$ )		材料	平均結 晶粒径 Rp ( $\mu\text{m}$ )		
27	A	2.7	100	A	10	301	0.27
28	A	3.4	103	A	10	301	0.34
29	A	3.4	54	A	10	304	0.34
30	A	3.4	111	A	10	300	0.34
* 31	A	3.4	352	A	10	305	0.34
32	A	0.2	55	A	10	301	0.02
* 33	A	10.0	103	A	10	301	1.00
34	B	1.9	105	B	10	304	0.19
35	B	5.3	55	B	10	301	0.53
36	B	3.6	104	B	10	299	0.36
37	B	5.5	103	B	10	298	0.55
38	E	5.5	109	E	10	305	0.55
39	A	3.4	103	B	10	301	0.34

\* 印は、本発明の範囲外の試料を示す。

A : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MnO<sub>2</sub>

E : Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, MnO<sub>2</sub>

B : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MnO<sub>2</sub>

【0046】この表2より、結晶粒子径の小さな領域が300 $\mu\text{m}$ を越える試料No. 31は出力密度が低い。また、粒子径の比率Rs/Rpが1である試料No. 33も出力密度が低かった。それに対して、本発明の試料は全て優れた出力密度を示した。

【0047】

【発明の効果】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、空気極層が固体電解質層との当接面から300 $\mu\text{m}$ 以下の小粒径領域の平均結晶粒径を、その他の部分（大粒径領域）よりも相対的に小さくすることにより空気極層中のガスの透過性を失うことなく、固体電解質/空気極界面における分極抵抗を低減でき、出力密度を向上することができる。

【0048】また、このような空気極の形成方法は、特殊な装置を必要とせず、従来のスラリーディップ法やドクターブレド法を応用することにより容易に行うことができるため極めて経済的である。

【0049】そして、小粒径領域のセラミック粒子の平均結晶粒径をRs、大粒径領域のセラミック粒子の平均\*

\* 結晶粒径をRpとすると、Rs/Rp=0.05~0.8の関係を満足する場合には、空気極層中のガスの透過性をさらに向上するとともに、固体電解質/空気極界面における分極抵抗をさらに低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空気極層近傍を示す概念図である。

【図2】従来の円筒型の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【図3】従来の平板型の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【符号の説明】

1・・・支持管

2, 9・・・空気極層

3, 8・・・固体電解質層

4, 10・・・燃料極層

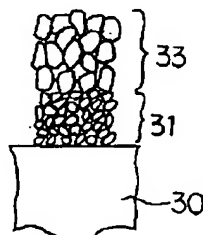
5・・・インターコネクタ

11・・・セパレータ

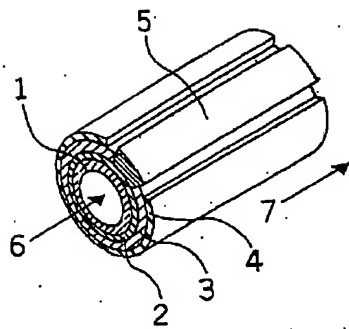
31・・・小粒径領域

33・・・大粒径領域

【図1】



【図2】



【図3】

